

## BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 54.925

N° 1.479.540

SERVICE

Classification internationale :

C 09 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Nouveaux dérivés stilbéniques, azurants optiques pour fibres naturelles et synthétiques. (Invention : Michel ROUSSOS et Jacques DUTHEIL.)

Société anonyme dite : SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES ET DE SYNTHÈSE résidant en France (Val-d'Oise).

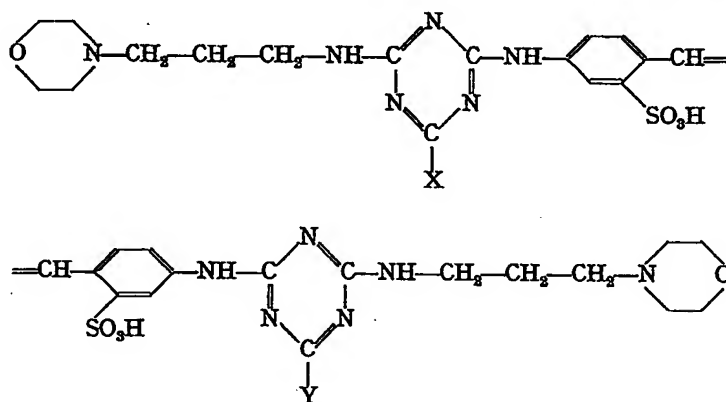
Demandé le 25 mars 1966, à 9<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 28 mars 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 18 du 5 mai 1967.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention concerne les dérivés stilbéniques de formule générale :



dans laquelle X et Y peuvent être semblables ou différents et désignent :

1° Soit un reste d'amine aliphatique :  $\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$

$\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  sont des alcoyles, des hydroxyalcoyles, des sulfoalcoyles, ou l'hydrogène, ou encore un aminoalcoyle;

2° Soit un reste d'une amine heterocyclique;

3° Soit un reste d'oxyalcoyle, substitué éventuellement;

4° Soit un reste d'amine aromatique substituée ou polycyclique;

5° Soit le chlore.

Ces produits résultent, selon des réactions connues, de la condensation de l'acide diamino 4-4' stilbène disulfonique 2-2' avec deux molécules de chlorure de cyanuryle puis deux molécules d'aminopropylmorpholine. On aboutit alors à un corps dans lequel un chlore de chaque molécule de chlorure de cyanuryle est encore libre.

Ce corps entre dans la définition des produits de l'invention selon le 5° ci-dessus. Il sert également d'intermédiaire pour la préparation des autres dérivés de l'invention, lorsqu'on le condense avec un ou deux amines et/ou alcools.

Comme composés azotés convenant à l'obtention des structures du 1°, on citera : l'ammoniaque, la monométhylamine, la diméthylamine, la monoéthylamine, la diéthylamine, les mono et di-isopropylamines, les mono et di-éthanolamines, la N,N-diéthyléthylenediamine.

Comme amines hétérocycliques convenant à l'obtention des structures du 2°, on citera : la pipéridine, la morpholine, l'aminopropylmorpholine, les aminotriazoles, les aminothiazoles, les aminothiadiazoles, l'éthylèneimine.

Comme composés hydroxylés convenant à l'obtention des structures du 3°, on citera : les alcools méthylique, éthylique, propylique, benzylique, l'éthylèneglycol, le chloro 2 éthanol, le méthylglycol, l'éthyldiglycol.

Comme amines aromatiques convenant à l'obtention des structures du 4<sup>o</sup>, on citera : les toluïdines, les chloranilines, les naphtylaminés. Selon une réalisation préférée de l'invention, l'amine aromatique porte comme substituant un reste fortement électronégatif, tels les groupements : cyano, carboxyle, sulfonyle, sulfamide, alcoyl-sulfone.

Malgré la diversité des propriétés particulières selon la nature des substituants X et Y, les composés de l'invention sont fortement caractérisés par la structure générale revendiquée. En effet, le reste aminopropylmorpholine qui leur est commun apporte des propriétés nouvelles précieuses. Ce reste renforce le caractère cationique de la molécule tout en lui conservant son activité tinctoriale.

La demanderesse a constaté que l'emploi d'autres diamines que l'aminopropylmorpholine aboutissait à la formation de corps très insolubles et pratiquement inactifs. Ceci peut s'expliquer par la formation de sels internes avec les groupements sulfoniques apportés par l'acide diamino 4.4' stilbène disulfonique 2.2'. Au contraire, l'aminopropylmorpholine, d'une façon surprenante, permet l'obtention d'azurants optiques de grande activité.

Les produits de l'invention ont une forte affinité pour les fibres cellulosiques : coton, papier, etc. Ils ont un effet d'azurage marqué sur les fibres synthétiques, notamment polyamidiques. Dans les traitements textiles, ils peuvent être appliqués en bains ou par foulardage. Ils agissent bien en présence de surfactifs et peuvent être incorporés dans les détergents pour renforcer leur effet de blanchiment.

Les produits de l'invention ont également comme avantage général, et toutes choses égales par ailleurs, de demeurer actifs en milieu acide, tel que le cas se présente dans la fabrication du papier couché — par la présence d'alun — ou lors des traitements infroissables des textiles — par la présence de catalyseurs acides de polymérisation des résines d'apprêt.

La meilleure compatibilité conférée par le reste aminopropylmorpholine est précieuse également lors de l'application combinée, sur un matériel textile, d'un azurant optique et d'un adoucissant cationique, en milieu acide notamment.

Les composés de l'invention sont présentés, pour utilisation, le plus souvent sous forme d'un sel alcalin des groupes sulfoniques. Également, ces groupes sulfoniques peuvent être salifiés par une éthanolamine ou une isopropanolamine de manière à réaliser des présentations liquides concentrées.

Les produits de l'invention ont une stabilité physicochimique importante, alors qu'il est connu que des dérivés cationiques de ce type ont une sensibilité accrue à l'oxydation et à la lumière.

*Exemple 1.* — A une solution refroidie vers 5° de 39,5 g de chlorure de cyanuryle dans 250 ml

d'acétone, on ajoute 320 g de glace pilée et une solution de 37 d'acide diamino-4.4' stilbène disulfonique 2.2' neutralisé par 20 ml de lessive de soude à 30 %, dans 320 ml d'eau. La température est maintenue, sous agitation, vers 8-10° pendant une heure. On neutralise alors le mélange réactionnel à pH 7 par addition de lessive de soude. On ajoute 38 g de sulfanilamide pulvérisée et maintient la température à 35° pendant 2 h 30 minutes. On maintient le pH à 6-7 en ajoutant périodiquement de la lessive de soude à 30 %.

On ajoute 31,6 g de N-(amino-3-propyl)morpholine et 18,5 g de bicarbonate de sodium.

Le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie à 90-95 °C. L'acétone mise en œuvre distille. On transvase alors dans un autoclave et chauffe, sous pression, 3 heures à 125 °C.

On reprend le mélange par 1 litre d'eau à 90°, puis acidifie à l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 4.

Le produit final : acide 4.4' bis[2 sulfanilamido-(3 N.morpholinopropylamino) 4-triazinyl-1-3-5-amino 6] stilbène disulfonique 2.2', précipite. On l'essore, le lave à l'eau et le sèche en étuve ventilée à 70 °C. Le dérivé obtenu a une teneur en azote de 18,9 % (théorie 19,3 %) pour une teneur en humidité de 2,8 %. Il a une absorption :

$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 480 \text{ à } 350 \text{ m}\mu$  (solution alcaline dans un

mélange eau-éthanol à 50 %).

Pour sa mise en œuvre, le produit acide est mélangé à sec avec 0,3 partie de carbonate de sodium. La poudre obtenue est soluble à environ 1 % dans l'eau froide.

Cet azurant optique montre une bonne affinité pour les fibres cellulosiques et polyamidiques.

*Exemple 2.* — Selon les conditions opératoires de l'exemple 1, on prépare l'acide 4.4' bis [p. carboxyphénylamino 2-(3.N morpholinopropylamino) 4-triazinyl-1-3-5 amino 6] stilbène disulfonique 2.2'. Pour cela, on remplace les 38 g de sulfanilamide par 29,5 g d'acide p-aminobenzoïque, dissous dans 150 ml d'eau et 21,5 ml de lessive de soude à 30 %.

Le produit obtenu est facilement soluble en milieu alcalin, il a une bonne affinité pour le coton.

Caractéristique d'absorption :  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 460 \text{ à } 347 \text{ m}\mu$ .

*Exemple 3.* — On prépare, dans les conditions de l'exemple 1, le dérivé pour lequel :

$X = Y = \text{NH.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

On met en œuvre 42,6 g de p(β-hydroxyéthyl-sulfonyl)aniline.

Caractéristique d'absorption du dérivé obtenu :  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 400 \text{ à } 350 \text{ m}\mu$ .

*Exemple 4.* — On met en œuvre 22 g d'une solution de monométhylamine à 35 % dans l'eau. On obtient le dérivé pour lequel :

$X = Y = \text{NH CH}_3$ .

Caractéristique d'absorption du dérivé obtenu :

$$E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 550 \text{ à } 348 \text{ m}\mu.$$

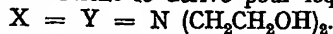
*Exemple 5.* — On prépare le dérivé dans lequel  $X = Y = \text{OCH}_3$ . A une dispersion de 35 g de bicarbonate de sodium dans 420 ml de méthanol, refroidi à 5°, on ajoute 39,5 g de chlorure de cyanuryle et on laisse réagir entre 15 et 20 °C pendant 1 heure. On ajoute alors une solution de 37 g d'acide diamino 4.4' stilbène disulfonique 2.2' dans 320 ml d'eau et 20 ml de lessive de soude à 30 %. On maintient la température inférieure à 35 °C pendant 10 minutes.

On ajoute enfin 31,6 g de N.3.aminopropyl-morpholine et 18,5 g de bicarbonate de sodium et termine la réaction comme dans l'exemple 1.

Le produit obtenu a un pouvoir azurant marqué pour les tissus en bain de résines infroissables à catalyseur acide.

Caractéristique d'absorption :  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 470 \text{ à } 345 \text{ m}\mu.$

*Exemple 6.* — En mettant en œuvre 22 g de diéthanolamine dans les conditions de l'exemple 1, on obtient le dérivé pour lequel :

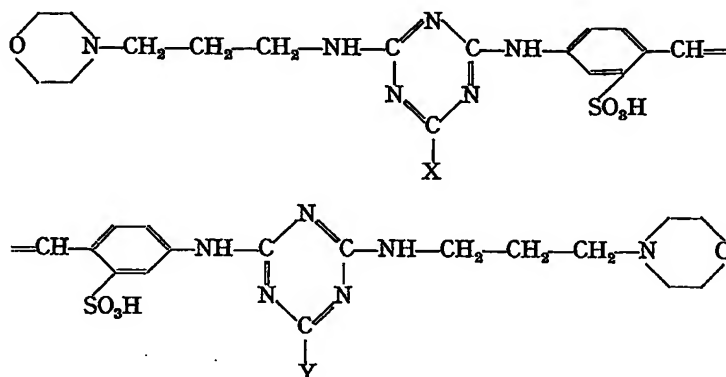


Le produit obtenu, sous forme de sel alcalin, a une bonne solubilité dans l'eau. Sa substantivité pour les celluloses est assez faible, mais il est utilisable par contre dans des bains de salinité élevée qui conduiraient à un mal uni avec les dérivés moins solubles.

Caractéristique d'absorption :  $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 450 \text{ à } 350 \text{ m}\mu.$

#### RÉSUMÉ

I. Nouveaux dérivés stilbéniques azurants optiques, pour fibres naturelles et synthétiques de formule générale :



dans laquelle X et Y sont semblables ou différents et désignent, soit Cl soit un reste amino ou alcoxy.

Produits caractérisés en outre par les points suivants pris séparément ou ensemble :

1° X et/ou Y désigne un reste d'amine aliphatique ou  $\text{NH}_2$ ;

2° Le reste d'amine aliphatique comporte des substituants OH ou  $\text{SO}_3\text{H}$ ;

3° Le reste d'amine aliphatique est un reste d'une diamine;

4° X et/ou Y désigne un reste d'amine hétérocyclique;

5° X et/ou Y désigne un reste d'une aniline substituée par un radical électronégatif;

6° Le radical électronégatif est un groupe sulfonique, ou carboxylique, ou cyané, ou sulfamidé, ou sulfone.

II. Les produits auxiliaires textiles, les détergents et analogues destinés aux traitements des fibres naturelles ou synthétiques, contenant les produits selon I.

Société anonyme dite :

SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES  
ET DE SYNTHÈSE

Par procuration :

H. CHARRIN